

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 07226206  
PUBLICATION DATE : 22-08-95

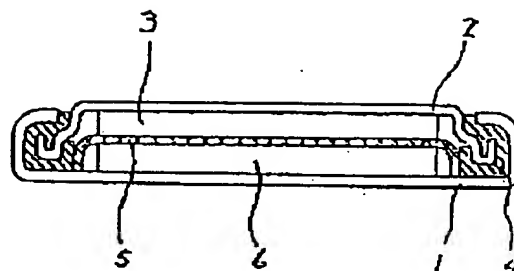
APPLICATION DATE : 10-02-94  
APPLICATION NUMBER : 06037728

APPLICANT : JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD;

INVENTOR : YOSHIDA HIROAKI;

INT.CL. : H01M 4/66 H01M 4/02 H01M 10/40

TITLE : NONAQUEOUS ELECTROLYTE  
SECONDARY BATTERY



ABSTRACT : PURPOSE: To retard the increase in internal resistance attendant on high temperature storage by using an aluminium foil, in which corrosion resistant, electron conductive particles are embedded, as a positive current collector.

CONSTITUTION: A positive current collector is formed by embedding electron conductive particles such as corrosion resistant titanium and stainless steel in an aluminium foil. The current collector is coated with a positive active material, pressed, molded to form a positive electrode 6. A gasket 4, the positive electrode 6, a separator 5, and a negative electrode 3 are housed in a case 1, then the case 1 is sealed with a sealing plate 2 to form a battery. The aluminium foil used in the current collector is lightweight and has high electron conductivity. Since the electron conductive particles such as titanium come in electrical contact with an active material, the increase in internal resistance caused by the oxide film of the aluminium foil is low. The increase in internal resistance attendant on high temperature storage is retarded.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-226206

(43) 公開日 平成7年(1995)8月22日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 M 4/66  
4/02  
10/40

識別記号

A  
C  
Z

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平6-37728

(22) 出願日 平成6年(1994)2月10日

(71) 出願人 000004282

日本電池株式会社  
京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町  
1番地

(72) 発明者 吉田 浩明

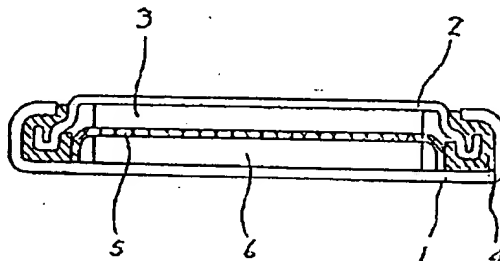
京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地  
日本電池株式会社内

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【目的】 非水電解質二次電池の高温貯蔵による内部抵抗の増大を有効に抑制する。

【構成】 正極集電体として電子電導性粒子が埋め込まれたアルミニウム箔を用いる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】負極と、正極と、非水電解質とを備えた電池において、正極集電体に電子電導性粒子が埋め込まれたアルミニウム箔を用いたことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】アルミニウム箔の表面にアルミニウム箔の厚みより小さな粒子径の電子電導性粒子が埋め込まれていることを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】アルミニウム箔の厚みより大きな粒子径を有する電子電導性粒子がアルミニウム箔を貫通して埋め込まれていることを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項4】電子電導性粒子は、チタン又はSUS316ステンレス鋼又はSUS304ステンレス鋼又はSUS317ステンレス鋼又はチタンとステンレス鋼との合金よりなり、

電子電導性粒子の形状は球状又は塊状又は繊維状であることを特徴とする請求項1又は請求項2又は請求項3記載の非水電解質二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電子機器の駆動用電源もしくはメモリ保持電源としての高エネルギー密度でかつ高い信頼性を有する非水電解質二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術とその課題】電子機器の急激なる小形軽量化に伴い、その電源である電池に対して小形で軽量かつ高エネルギー密度で、更に繰り返し充放電が可能な二次電池の開発への要求が高まっている。これら要求を満たす二次電池として、非水電解質二次電池が最も有望である。

【0003】非水電解質二次電池の正極活物質には、二硫化チタンをはじめとしてリチウムコバルト複合酸化物、スピネル型リチウムマンガン酸化物、五酸化バナジウムおよび三酸化モリブデンなどの種々のものが検討されている。なかでも、リチウムコバルト複合酸化物 ( $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ) およびスピネル型リチウムマンガン酸化物 ( $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ) は、4V ( $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) 以上のきわめて高い電位で充放電を行うため、正極として用いることで高い放電電圧を有する電池が実現できる。

【0004】非水電解質二次電池の負極には、金属リチウムをはじめとしてリチウムの吸蔵・放出が可能なLi-Al合金や炭素材料など種々のものが検討されているが、なかでも炭素材料は、安全性が高くかつサイクル寿命の長い電池が得られるという利点がある。

【0005】リチウム塩には、過塩素酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、六フッ化燐酸リチウムなどが一般に用いられている。なかでも六フッ化燐

酸リチウムは、安全性が高くかつ溶解させた電解液のイオン導電率が高いという理由から近年盛んに用いられるようになってきた。

【0006】正極集電体には一般に、軽量、安価でかつ電子電導性に優れるアルミニウム箔が用いられている。しかし、アルミニウム箔を正極集電体に用いた電池を充電状態で高温貯蔵すると、電池の内部抵抗が著しく増大し高率放電時の電池容量が低下するという問題がある。これは、アルミニウムと正極活物質との界面において絶縁体のアルミニウム酸化物が生成するためと考えられる。アルミニウム箔の代わりにチタン箔、ステンレス箔などを用いると上記問題は解決できるが、材料が高価な上に電子電導性が劣るため実用的ではない。

【0007】また、アルミニウムとステンレス鋼もしくはチタンとのクラッド材、導電性塗料を塗布したアルミニウム箔などを用いると、上記電池内部抵抗増大の問題および電子電導性の問題は解決できるが、材料の加工コストが高くなるという問題が生じる。そこで、非水電解質二次電池用の集電体として、軽量、安価でかつ優れた電子電導性を有するとともに、充電状態で高温貯蔵しても酸化皮膜が生成しない金属箔が求められていた。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、負極と、正極と、非水電解質とを備えた二次電池において、正極集電体として電子電導性粒子が埋め込まれたアルミニウム箔を用いることにより上記問題点を解決しようとするものである。

【0009】

【作用】本発明の金属箔は、ステンレス鋼もしくはチタンなどの電子電導性粒子がアルミニウム箔の表面に埋め込まれた構造を有する。基材はアルミニウムであるため軽量でかつ優れた電子電導性を有する。また、アルミニウムに埋め込まれたステンレス鋼もしくはチタンなどの電子電導性粒子が活物質と電気的に接触するため、アルミニウムの酸化皮膜生成による電池内部抵抗の増大は少ない。さらに、本発明の金属箔はアルミニウムの圧延工程において圧延と同時に電子電導性粒子の埋め込み加工が可能のため、安価に連続生産することができる。

【0010】

【実施例】以下に、好適な実施例を用いて本発明を説明する。

【0011】正極は次の方法で試作した。リチウムコバルト複合酸化物 ( $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ) と導電剤としてのカーボン粉末と結着剤としてのポリフッ化ビニリデンとを90:2:8の重量比で混合し、溶剤であるN-メチル-2-ピロリドンでペーストにした。

【0012】正極集電体には、粒子径10 $\mu\text{m}$ のチタン粒子が約100個/ $\text{mm}^2$ の密度で埋め込まれた厚み20 $\mu\text{m}$ のアルミニウム箔を用いた。上記ペーストを集電体上に塗布、ロールプレス後、 $\phi 15\text{mm}$ の円板に打ち

抜いた。電池に組み立てる前に、温度250℃で真空乾燥処理をおこなった。

【0013】負極は次の方法で試作した。黒鉛と結着剤としてのポリフッ化ビニリデンとを86:14の重量比で混合した。N-メチル-2-ピロリドンでペーストにしたのち厚み20 $\mu$ mの銅箔に塗布、ロールプレス後、 $\phi$ 16mmの円板に打ち抜いた。電池に組み立てる前に、温度250℃で真空乾燥処理をおこなった。

【0014】図1は、電池の縦断面図である。この図において1は、ステンレス(SUS316)鋼板を打ち抜き加工した正極端子を兼ねるケース、2はステンレス(SUS316)鋼板を打ち抜き加工した負極端子を兼ねる封口板であり、その内壁には負極3が当接されている。5は有機電解液を含浸したポリプロピレンからなるセパレーター、6は正極であり正極端子を兼ねるケース1の開口端部を内方へかしめ、ガスケット4を介して負極端子を兼ねる封口板2の内周を締め付けることにより密閉封口している。

【0015】有機電解液にはエチレンカーボネート(EC)とジメチルカーボネート(DMC)とジエチルカーボネート(DEC)とを体積比2:2:1で混合した溶媒\*20

|     | (A)          | (B)          | (ア)           |
|-----|--------------|--------------|---------------|
| 貯蔵前 | 4.9 $\Omega$ | 5.2 $\Omega$ | 5.1 $\Omega$  |
| 貯蔵後 | 7.8 $\Omega$ | 8.6 $\Omega$ | 22.5 $\Omega$ |

表1の結果から明らかなように、比較電池アでは、内部抵抗が著しく増大しているのに対し、本発明電池AおよびBでは内部抵抗の増大が抑制されている。

【0020】上記実施例では電子電導性粒子としてチタン粒子およびSUS316ステンレス鋼粒子を用いる場合を説明したが、耐食性を有しておれば材質は特に限定されない。例えば、チタンやSUS316ステンレス鋼の他にSUS304ステンレス鋼、SUS317ステンレス鋼、チタンとステンレス鋼との合金などを単体もしくは混合して用いることができる。また、電子電導性粒子の形状および粒径も特に限定されない。形状としては球状、塊状、繊維状などが、粒径としては0.1~1000 $\mu$ m程度の範囲のものが好ましい。また、20 $\mu$ mのアルミニウム箔に5 $\mu$ mの粒子を埋め込んだ場合を説明したが、例えば20 $\mu$ mのアルミニウム箔に30 $\mu$ mの粒子が貫通して埋め込まれた金属箔を用いた場合も同様の効果が得られる。電子電導性粒子のアルミニウム基板への埋め込み密度も、基板の強度が著しく低下しない範囲であれば特に限定されない。

【0021】上記実施例では正極活物質としてリチウムコバルト複合酸化物を用いる場合を説明したが、二硫化チタンをはじめとして二酸化マンガン、スピネル型リチウムマンガン酸化物(Li<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)、五酸化バナジウムおよび三酸化モリブデンなどの種々のものを用いることができる。また、負極として炭素材料を用いたが、本発明の正極を使用するにあたり、負極活物質は基本的に限

\*に、6フッ化リン酸リチウムおよび過塩素酸リチウムをそれぞれ1モル/リットルおよび0.03モル/リットルの濃度で溶解させたものを用いた。

【0016】この様にして得た本発明の有機電解液二次電池を電池Aと呼ぶ。

【0017】次に、正極集電体に埋め込む電子電導性粒子として粒径10 $\mu$ mのチタン粒子のかわりに粒径10 $\mu$ mのSUS316ステンレス鋼粒子を用いたことの他は、電池Aと同様の構成とした電池を製作した。この本発明による電池を電池Bと呼ぶ。比較のために電子電導性粒子を埋め込んでいない厚さ20 $\mu$ mのアルミニウム箔を正極集電体として用いた他は、本発明の電池と同様の構成とした比較のための電池を電池アと呼ぶ。

【0018】次に、これらの電池を2.0mAの定電流で、端子電圧が4.2Vに至るまで充電した後、温度60℃で20日間貯蔵した。各電池の貯蔵前後の内部抵抗変化(1kHz交流法)を表1に示す。結果は電池3個の平均値とした。

【0019】

【表1】

定されず従来のリチウム電池に用いられている負極活物質、たとえば純リチウム、リチウム合金などを用いることができる。

【0022】さらに、リチウムイオン伝導性物質である電解液や固体のイオン導電体も基本的に限定されず、従来のリチウム電池に用いられているものを用いることができる。たとえば、有機溶媒としては非プロトン溶媒であるエチレンカーボネートなどの環状エステル類およびテトラヒドロフラン、ジオキソランなどのエーテル類があげられ、これら単独もしくは2種以上を混合した溶媒を用いることができる。固体のイオン導電体としては、リチウムイオン導電性を有するものであれば用いることができる。その代表的なものとして、ポリエチレンオキサイドなどがあげられる。

【0023】また、このような非水溶媒あるいは固体のイオン導電体に溶解される支持電解質も基本的に限定されるものではない。たとえば、LiAsF<sub>6</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiClO<sub>4</sub>、SO<sub>3</sub>などの1種以上を用いることができる。

【0024】なお、前記の実施例に係る電池はいずれもコイン形電池であるが、円筒形、角形またはペーパー形電池に本発明を適用しても同様の効果が得られる。

【0025】

【発明の効果】上述したごとく、負極と、正極と、非水電解質とを備えた電池において、正極集電体に電子電導性粒子が埋め込まれたアルミニウム箔を用いることで、この種電池特有の問題である高温貯蔵による内部抵抗の

(4)

特開平7-226206

5

6

増大を有効に抑制できるものであり、その工業的価値は極めて大である。

【図面の簡単な説明】

【図1】非水電解質二次電池の一例であるボタン電池の内部構造を示した図である。

【符号の説明】

- 1 電池ケース
- 2 封口板
- 3 負極
- 4 ガasket
- 5 セパレーター
- 6 正極

【図1】

